

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIX (C) 2002 THOMSON DERWENT  
AN 2000-317512 [27] WPIX Full-text  
DNN N2000-238330 DNC C2000-096030  
TI Coating fluid for silica-based coating film easily formed with low permittivity, low density, resistance to oxygen plasma and chemicals, mechanical strength and adhesion, useful for coating substrates e.g. semiconductor devices.  
DC A85 G02 L03 U11 V04  
IN EGAMI, M; KOMATSU, M; NAKASHIMA, A  
PA (NISH) CATALYSTS & CHEM IND CO LTD  
CYC 6  
PI WO 2000018847 A1 20000406 (200027)\* JA 34p C09D183-04 <--  
RW: DE GB NL  
W: JP KR US  
EP 1035183 A1 20000913 (200046) EN C09D183-04  
R: DE GB NL  
KR 2001032353 A 20010416 (200163) C09D183-04  
JP 2000572298 X 20011218 (200206) C09D183-04  
ADT WO 2000018847 A1 WO 1999-JP4051 19990728; EP 1035183 A1 EP 1999-933135 19990728, WO 1999-JP4051 19990728; KR 2001032353 A KR 2000-705589 20000523; JP 2000572298 X WO 1999-JP4051 19990728, JP 2000-572298 19990728  
FDT EP 1035183 A1 Based on WO 200018847; JP 2000572298 X Based on WO 200018847  
PRAI JP 1999-96366 19990402; JP 1998-271157 19980925  
IC ICM C09D183-04  
ICS C09D005-25; H01L021-312; H05K003-46  
AB WO 200018847 A UPAB: 20000606  
NOVELTY - A coating fluid for forming a silica-based coating film with low permittivity, low density, resistance to oxygen plasma and chemicals, mechanical strength and adhesion comprises a polymer composition containing:  
(i) an alkoxysilane of given formula (I) and/or a hydrolyzate of at least 1 halogenated silane of given formula (II); and (ii) a readily decomposable resin.  
DETAILED DESCRIPTION - A coating fluid for forming a silica-based coating film comprises a polymer composition containing (A) an alkoxysilane of formula (I) and/or a hydrolyzate of at least 1 halogenated silane of formula (II) and (B) a readily decomposable resin.  $X_nSi(OR)_{4-n}$  (I)  
 $X_nSiX'_{4-n}$  (II)  
X = H, F, 1-8C alkyl, fluorinated alkyl, aryl, or vinyl R = H, or 1-8C alkyl, aryl, or vinyl X' = halo  
n = 0-3.  
An INDEPENDENT CLAIM is also included for a substrate with a low-permittivity coating film obtained by applying the coating fluid for forming a silica-based coating film onto a substrate prior to heat-treatment at not more than 500 deg. C or by irradiation with ultra-violet light, infra-red light, electron beam, X-ray or oxygen plasma on the polymer component of such coating fluid or interlocking polymer component of the composition to decompose or disperse the readily decomposable resin to give a silica-based low-density film.  
USE - The coating fluid for silica-based coating film is useful for coating substrates e.g. semiconductor devices.  
ADVANTAGE - With the coating fluid, a silica-based coating film can be easily formed with low permittivity, low density, resistance to oxygen plasma and chemicals, mechanical strength, and adhesion. Dwg.0/0  
FS CPI EPI  
FA AB  
MC CPI: A10-E05; A11-B05; A12-B01; A12-W12G; G02-A05B; L03-H04E9; L04-C12  
EPI: U11-C05A; V04-R03E



PCT

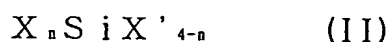
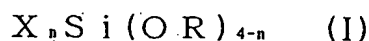
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C09D 183/04, 5/25, H01L 21/312, H05K 3/46</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/18847</p> <p>(43) 国際公開日 2000年4月6日(06.04.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04051</p> <p>(22) 国際出願日 1999年7月28日(28.07.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/271157 1998年9月25日(25.09.98) JP 特願平11/96366 1999年4月2日(02.04.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 触媒化成工業株式会社 (CATALYSTS &amp; CHEMICALS INDUSTRIES CO., LTD.)(JP/JP) 〒210-0913 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 Kanagawa, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 小松通郎(KOMATSU, Michio)(JP/JP) 中島 昭(NAKASHIMA, Akira)(JP/JP) 江上美紀(EGAMI, Miki)(JP/JP) 〒808-0027 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社 若松工場内 Fukuoka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro) 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (DE, GB, NL)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: COATING FLUID FOR FORMING LOW-PERMITTIVITY SILICA-BASED COATING FILM AND SUBSTRATE WITH LOW-PERMITTIVITY COATING FILM</p> <p>(54)発明の名称 低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液および低誘電率被膜付基材</p> <p>(57) Abstract A coating fluid capable of forming a silica-based coating film having a relative permittivity as low as 3 or below and a low density and excellent in resistance to oxygen plasma and suitability for other processings; and a substrate having a coating film having such properties. The coating fluid is characterized by comprising a polymer composition comprising (i) an alkoxysilane represented by the following general formula (I) and/or a hydrolyzate of at least one halogenated silane represented by the following general formula (II) and (ii) a readily decomposable resin. In the formulas (I): <math>X_nSi(OR)_{4-n}</math> and (II) <math>X_nSiX'_{4-n}</math> X represents hydrogen, fluorine, <math>C_{1-8}</math> alkyl, fluoroalkyl, aryl or vinyl; R represents hydrogen, <math>C_{1-8}</math> alkyl, aryl, or vinyl; X' represents halogeno; and n is an integer of 0 to 3.</p>		

(57)要約

比誘電率が3以下と小さく、しかも耐酸素プラズマ性やその他のプロセス適合性に優れた低密度膜を形成しうる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液およびこのような特質を備えたシリカ系低密度膜を有する低誘電率被膜付基材を提供する。

(i) 下記一般式 (I) で示されるアルコキシシランおよび／または下記一般式 (II) で示されるハロゲン化シランの1種または2種以上の加水分解物と、(ii) 易分解性樹脂とからなるポリマー組成物を含有することを特徴とする低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。



(式中、Xは水素原子、フッ素原子、または炭素数1～8のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、Rは水素原子、または炭素数1～8のアルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、X'はハロゲン原子を表す。また、nは0～3の整数である。)

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液および低誘電率被膜付基材

技 術 分 野

本発明は、比誘電率が3以下と小さく、しかも耐酸素プラズマ性やその他のプロセス適合性に優れた低密度膜を容易に形成しうる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液、およびこのような特質を備えたシリカ系低密度膜を有する低誘電率被膜付基材に関する。

背 景 技 術

半導体装置の高集積化に伴い、多層配線を有する0.25ミクロンルール以下の半導体装置においては、金属配線間隔が狭くなるため、静電誘導による金属配線のインピーダンスが増大し、応答速度の遅れ、消費電力の増大が懸念されている。このため、半導体基板とアルミニウム配線層などの金属配線層との間、あるいは金属配線層間に設けられる層間絶縁膜の比誘電率をできるだけ小さくすることが必要とされている。

上記のような目的で用いられている層間絶縁膜は、一般にCVD法などの気相成長法または被膜形成用塗布液を用いて絶縁膜を形成する塗布法によって基板上に形成されている。

しかしながら、CVD法などの気相成長法では、得られるシリカ系被膜の比誘電率がフッ素ドーパシリカ膜の3.5が限界と言われており、3以下のシリカ系被膜を形成することは難しいという問題

がある。また、ポリアリール樹脂、フッ素添加ポリイミド樹脂やフッ素系樹脂などのCVD被膜やこれらの塗布液を用いて形成される被膜は、比誘電率が2前後となるが、被塗布面との密着性が悪く、また微細加工に用いるレジスト材料との密着性も悪く、さらには耐薬品性、耐酸素プラズマ性に劣るなどの問題点もある。

さらにまた、従来から用いられているアルコキシシランの部分加水分解物からなるシリカ系被膜形成用塗布液では、比誘電率が2.5前後の被膜が得られるが、被塗布面との密着性が悪いという問題点がある。

本発明者らは、シリカ微粒子とハロゲン化シランまたはその加水分解物との反応物を含有する低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を用いて形成される被膜が、比誘電率が3以下と小さく、しかも被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れ、同時に耐クラック性に優れていることを見出し、この発明を出願している（特開平9-315812号公報参照）。

ところで、比誘電率が低い絶縁被膜を得る方法として、被膜を多孔質化（低密度化）して比誘電率を低下させることも提案されている。たとえば、特開平8-330300号公報では、5-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類、4-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類、キノンジアジド類、ジアゾニウム塩、アジド化合物、マレイン酸誘導体、アセト酢酸誘導体、ジアゾメルドラム誘導体、1-ブトキシ炭酸エステル誘導体、ポリブテンスルホン誘導体などのガス発生物質を溶解させた塗布液をSOG法により基材上に塗布し、さらにその塗布被膜を加熱または光照射することにより、該

被膜を多孔質化して比誘電率 3 以下の絶縁膜を製造する方法が開示されている。

しかしながら、この特開平 8 - 3 3 0 3 0 0 号公報に記載された塗布液では、3 以下の比誘電率を有する絶縁膜は得られるものの、得られた被膜と基材との密着性や膜強度は、必ずしも満足しうる特性を有していなかった。また、本発明者らの研究によれば、低誘電率被膜を形成するために被膜をあまりに多孔質化すると、プラズマエッチングやレジスト剥奪時の酸素プラズマによる膜質の劣化が引き起こされ、またこの劣化傾向は、空孔径の大きな多孔質膜（低誘電率シリカ系被膜）において顕著であることも判明した。

このような事情のもと、比誘電率が 3 以下と小さく、基材との密着性、膜強度に優れ、さらに耐酸素プラズマ性やエッチング加工性などのプロセス適合性にも優れた低密度絶縁膜を形成しうる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液の出現が望まれていた。

本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、比誘電率が 3 以下と小さく、しかも耐酸素プラズマ性やその他のプロセス適合性に優れた低密度膜を形成しうる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液およびこのような特質を備えたシリカ系低密度膜を有する低誘電率被膜付基材を提供することを目的としている。

#### 発明の開示

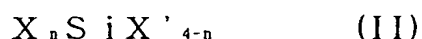
本発明による低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、

(i) 下記一般式 (I) で示されるアルコキシシランおよび／または下

記一般式 (II) で示されるハロゲン化シランの 1 種または 2 種以上の加水分解物と、

(ii) 易分解性樹脂とからなる

ポリマー組成物を含有することを特徴としている。



(式中、X は水素原子、フッ素原子、または炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、R は水素原子、または炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、X' はハロゲン原子を表す。また、n は 0 ～ 3 の整数である。)

ここで、前記ポリマー組成物は、前記加水分解物と前記易分解性樹脂とが分子鎖レベルで絡み合った相互貫入型ポリマー組成物であることが望ましい。

前記易分解性樹脂としては、500℃以下の温度で熱処理、あるいは紫外線、赤外線、電子線、X線または酸素プラズマを照射することにより分解または揮散する樹脂が好ましく、このような易分解性樹脂は、ポリスチレン換算分子量として500～50000の数平均分子量を有することが好ましい。

前記ポリマー組成物は、

(a) 前記一般式 (I) で示されるアルコキシシランおよび／または前記一般式 (II) で示されるハロゲン化シランの 1 種または 2 種以上と、

(b) 水と相溶しない有機溶媒に溶解された易分解性樹脂溶液と

の混合液に、水と酸触媒または酸触媒含有水溶液を添加して、アルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの接触加水分解反応を起こさせて得られたものが好ましい。

前記ポリマー組成物中の加水分解物（A）と易分解性樹脂（B）との重量比（A／B）は、1／0.1～1／20（加水分解物はSiO<sub>2</sub>に換算）であることが好ましい。

本発明に係る低誘電率被膜付基材は、  
以上の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、得られた被膜を加熱処理した後、500℃以下の温度で熱処理、あるいは紫外線、赤外線、電子線、X線または酸素プラズマを照射することにより、該被膜中に含まれる前記ポリマー組成物または前記相互貫入型ポリマー組成物を構成する易分解性樹脂を分解または揮散させて形成したシリカ系低密度膜を有することを特徴としている。

さらに、本発明に係る低誘電率被膜付基材は、上記方法で形成されたシリカ系低密度膜中に含まれる空孔の平均空孔径が5nm以下であることが好ましい。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液および低誘電率被膜付基材について具体的に説明する。

##### [低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液]

本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、  
(i) 以下に示すアルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの1種または2種以上の加水分解物と、

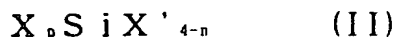


## (ii) 易分解性樹脂と

からなるポリマー組成物または相互貫入型ポリマー組成物を含有している。

## [加水分解物]

本発明で用いられる加水分解物は、下記一般式 (I) で示されるアルコキシシランおよび／または下記一般式 (II) で示されるハロゲン化シランの 1 種または 2 種以上を有機溶媒中に混合して、水および触媒の存在下でこれを加水分解または部分加水分解することにより得られる。



(式中、X は水素原子、フッ素原子、または炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、R は水素原子、または炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、X' はハロゲン原子を表す。また、n は 0 ～ 3 の整数である。)

前記一般式 (I) で示されるアルコキシシランの具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリイソプロポキシシラン、フルオロトリメトキシシ

ラン、フルオロトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジフルオロジメトキシシラン、ジフルオロジエトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

前記一般式 (II) で示されるハロゲン化シランの具体例としては、トリクロロシラン、トリブロモシラン、ジクロロシラン、フルオロトリクロロシラン、フルオロブロモシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシランなどが挙げられる。

有機溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、炭化水素類などが挙げられ、より具体的には、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどのグリコールエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタンなどの炭化水素類やトルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素類が挙げられる。

触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸などの有機酸、または金属セッケンなどの水溶

液中で酸性を示す化合物が挙げられる。

加水分解反応に必要な水は、アルコキシシランを構成する Si-O R 基、またはハロゲン化シランを構成する Si-X' 基 1 モル当たり、通常、0.1 ~ 5 モル、好ましくは 0.1 ~ 2 モルの量で用いられることが望ましい。また、触媒は、アルコキシシランまたはハロゲン化シラン 1 モル当たり 0.001 ~ 1 モルの量で添加されることが望ましい。

加水分解の反応条件は特に制限されるものではないが、アルコキシシランを加水分解する場合、反応温度は 80℃ 以下、好ましくは 5 ~ 60℃ であり、反応時間は攪拌条件下で 10 時間以下、好ましくは 0.5 ~ 5 時間であることが望ましく、またハロゲン化シランを加水分解する場合、反応温度は 50℃ 以下、好ましくは 5 ~ 20℃ であり、反応時間は攪拌条件下で 20 時間以下、好ましくは 1 ~ 10 時間であることが望ましい。また、アルコキシシランとハロゲン化シランを同時に加水分解する場合には、ハロゲン化シランの加水分解条件を採用することが望ましい。

しかし、この加水分解物または部分加水分解物の調製法に関しては、上記に限定されるものではなく、従来公知のその他方法を用いることもできる。

また、本発明では、後述するように、上記のアルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの 1 種または 2 種以上と易分解性樹脂を用いた接触加水分解方法により、前記の加水分解物または部分加水分解物の調製工程を経ずに、直接本発明に係るポリマー組成物を製造することができる。

### [易分解性樹脂]

本発明で使用される易分解性樹脂は、500℃以下の温度で熱処理、あるいは紫外線、赤外線、電子線、X線または酸素プラズマを照射することにより分解または揮散する樹脂である。具体的には、セルロース系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリオール系樹脂、エポキシ系樹脂などが挙げられる。

このような易分解性樹脂の数平均分子量は、ポリスチレン換算分子量として500～50000、好ましくは5000～30000であることが望ましい。この数平均分子量が50000より大きいと、分解後に被膜中に比較的大きな空孔が形成され、基材との密着不良、膜強度低下、エッチングガス成分のシミ込みやプラズマ照射による膜質劣化が起こりやすくなる傾向にある。また、数平均分子量が500より小さいと、低密度化が行えず、比誘電率を低くすることが難しくなる。

### [ポリマー組成物]

本発明に係るポリマー組成物は、  
前記(i)アルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの1種または2種以上の加水分解物と、(ii)易分解性樹脂とからなる組成物である。

なお、本発明において、このようなポリマー組成物は、前記の加水分解物と易分解性樹脂とが分子鎖レベルで絡み合い、その組成が均一化した相互貫入型ポリマー組成物であることが好ましい。

このようなポリマー組成物中の加水分解物(A)と易分解性樹脂

(B) との重量比 (A / B) は、 $1 / 0.1 \sim 1 / 20$ 、好ましくは  $1 / 0.5 \sim 1 / 10$  (加水分解物は  $\text{SiO}_2$  に換算) であることが好ましい。

また、このポリマー組成物は、ポリスチレン換算の数平均分子量が  $500 \sim 50000$ 、好ましくは  $1000 \sim 30000$  の範囲にあることが望ましい。

このようなポリマー組成物は、前記 (i) アルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの加水分解物またはその部分加水分解物と、(ii) 易分解性樹脂とをアルコール類、グリコールエーテル類、ケトン類、エーテル類、エステル類、炭化水素類、芳香族炭化水素類などの有機溶媒中で混合することによって調製することができる。

前記の混合有機溶媒は、少量の水と酸触媒の存在下で、 $20 \sim 60^\circ\text{C}$  の温度にて  $1 \sim 6$  時間、攪拌することが望ましい。これにより、前記加水分解物またはその部分加水分解物の二次的な加水分解反応が易分解性樹脂骨格中で進行し、加水分解物と易分解性樹脂とが均一に絡み合ったポリマー組成物が得られる。ただし、この方法においては、使用される加水分解物または部分加水分解物の加水分解度合や縮合度合あるいは易分解性樹脂の種類などによっては均一に絡み合ったポリマー組成物が得られない場合がある。

また、ポリマー組成物は、アルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの 1 種または 2 種以上と易分解性樹脂とを、互いに相溶しない有機溶媒と水とを用いて接触加水分解反応することによって調製することができる。この調整方法によれば、相互貫入型ポリ

マー組成物を容易に形成することができる。

具体的には、

(a) 前記一般式 (I) で示されるアルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの 1 種または 2 種以上と、

(b) 水と相溶しない有機溶媒に易分解性樹脂が溶解した易分解性樹脂溶液と

の混合液に、水と酸触媒または酸触媒含有水溶液を添加して、アルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの接触加水分解反応を行って調製する方法である。

ここで、アルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの 1 種または 2 種以上と易分解性樹脂との混合割合は、上述した加水分解物 (A) と易分解性樹脂 (B) との重量比 (A / B) がポリマー組成物中で構成できるように混合することが望ましい。

この調製方法は、さらに具体的に述べれば、互いに相溶しない有機溶媒と水を溶媒として使用し、有機溶媒と水の界面で前記一般式 (I) で示されるアルコキシシランおよび／または前記一般式 (II) で示されるハロゲン化シランの加水分解反応を行い、反応生成物である加水分解物を易分解性樹脂が溶解している有機溶媒層へ抽出するものである。

易分解性樹脂を溶解するために使用される有機溶媒としては、水と相溶しないものであれば特に制限されるものではないが、通常ケトン類、エーテル類、エステル類、炭化水素類、芳香族炭化水素類などが使用される。具体的には、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、エチルエーテル、ブチルエーテルな

どのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタンなどの炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。このうちメチルイソブチルケトンなどのケトン類を用いることが、易分解性樹脂の溶解性などの観点から好ましい。

なお、有機溶媒の量は、溶媒および易分解性樹脂の種類によっても異なるが、易分解性樹脂を完全に溶解するのに十分な量であればよい。例えば、易分解性樹脂として酸化分解能を有するアクリル樹脂を用い、有機溶媒としてメチルイソブチルケトンを用いた場合には、アクリル樹脂 1 重量部に対して 1 ～ 10 重量部のメチルイソブチルケトンを加えることが望ましい。この場合、易分解性樹脂の溶解を容易にするために、有機溶媒はその沸点以下の温度に加熱してもよいが、水と酸触媒または酸触媒含有水溶液を添加して、接触加水分解反応を行う際には、操作温度以下に予め冷却しておくことが望ましい。

また、前記のアルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランは、そのままの状態で混合することができるが、同様にメチルイソブチルケトンなどの有機溶媒に溶解した状態で混合してもよい。この場合、アルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの溶解および易分解性樹脂の溶解に用いられる有機溶媒は、相分離を起こさないものであれば、異なるものでも、同一のものであってもよい。

接触加水分解に用いる水の量は、前記のアルコキシシランおよび／またはハロゲン化シラン、易分解性樹脂および有機溶媒からなる

混合液 1 重量部に対して、0.1 重量部から 2 重量部、好ましくは 0.5 重量部から 1.5 重量部の割合となるように添加することが望ましい。この水の量が 0.1 重量部より少ないと、加水分解反応が非常に遅くなり、2 重量部より多いと、加水分解反応が早く、得られる加水分解物の経時安定性が乏しくなる傾向がある。

触媒としては、水溶液中で酸性を示す酸触媒が用いられ、具体的には、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸などの有機酸または金属セッケンなどがある。この酸触媒の量は、選択された触媒の種類によっても異なるが、例えば前記の無機酸触媒を用いた場合には、前記のアルコキシシランおよび／またはハロゲン化シラン、易分解性樹脂および有機溶媒からなる混合液 1 重量部に対して、0.0001 重量部から 0.01 重量部、好ましくは 0.001 重量部から 0.01 重量部の割合となるように添加することが望ましい。この酸触媒の量が 0.0001 重量部より少ないと、加水分解反応が遅く、また逆に、0.01 重量部より多いと、加水分解反応が早く、得られる加水分解物の経時安定性が乏しくなる傾向がある。

水および酸触媒は、上記の条件で別々に加えてもよいが、これらを混合して酸触媒含有水溶液としてから加えることが望ましい。この場合、水と酸触媒との混合熱により温度上昇が起こる場合には、接触加水分解反応の操作温度以下に冷却したのち用いることが望ましい。

接触加水分解反応は、上記のアルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの 1 種または 2 種以上と易分解性樹脂溶液とを混合



した混合液に、水と酸触媒または酸触媒含有水溶液を添加し、攪拌条件下で、約 80℃以下、好ましくは 50℃以下の温度で、0.5～5時間、好ましくは 0.5～3時間かけて行うことが望ましい。なお、水と酸触媒または酸触媒含有水溶液は、少量ずつ上記の時間をかけて添加してもよいが、その全量を一度に混合液中に加えることが望ましい。

このような接触加水分解反応によって、前記のアルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの加水分解物と易分解性樹脂からなる相互貫入型ポリマー組成物が形成される。

#### [塗布液の調製]

本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、以上のようなポリマー組成物または相互貫入型ポリマー組成物を、有機溶媒中に 5～30重量%、好ましくは 10～25重量%の量で含有している。

有機溶媒としては、アルコール類、グリコールエーテル類、ケトン類、エーテル類、エステル類、炭化水素類、芳香族炭化水素類などの有機溶媒が特に制限無く使用することができる。

なお、本発明では、上記の方法で得られたポリマー組成物または相互貫入型ポリマー組成物を含む溶液をそのまま塗布液として使用してもよいが、有機溶媒層成分を分離し、ロータリーエバポレータなどを用いて再度、メチルイソブチルケトンなどと溶媒置換を行って、前記加水分解反応で生成したアルコールや溶解している水、酸触媒などを除去した後、相互貫入型ポリマー組成物濃度を調製して使用することが望ましい。

さらにまた、本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液には、充填剤が含まれていてもよく、充填剤としては、多孔質アルミナ、マイカ、カオリン、タルクなどが挙げられる。

[低誘電率シリカ系被膜付基材]

本発明に係る被膜付基材は、以上のような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を基材上に塗布したのち加熱し、被膜中に含まれる前記ポリマー組成物または前記相互貫入型ポリマー組成物を構成する易分解性樹脂を分解または揮散させることによって得られる。

このような塗布液の塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップコート法、ロールコート法、転写印刷法などの一般的な方法を採用することができる。塗布後の加熱温度は、50～200℃、好ましくは80～150℃の範囲にあることが望ましい。また、この加熱は、被膜の膜厚などによっても異なるが、1～10分をかけて窒素などの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。上記のようにして加熱処理を施すことによって、被膜中に含まれる樹脂成分の重合が進み硬化するとともに、加熱の過程で重合体の熔融粘度が低下して被膜のリフロー性が増大し、得られる被膜の平坦性が向上する。本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を用いて被膜を形成すると、150℃程度まで低粘度によるリフロー性を維持することができる。このため基材表面の平坦性が一層向上した被膜が得られる。

このようにして形成される低誘電率シリカ系被膜の膜厚は、被膜を形成する基材やその目的によっても異なるが、例えば、半導体装置におけるシリコン基板上では通常1000～2500 Å程度であ

り、多層配線の配線層間の場合は通常、3000～10000 Åである。

被膜中に含まれる相互貫入型ポリマー組成物を構成する易分解性樹脂の分解または揮散は、熱処理あるいは紫外線、赤外線、電子線、X線または酸素プラズマを照射することによって行われる。この場合、易分解性樹脂の分解は、酸化分解でもよく、また熱分解でもよい。

熱処理は、500℃以下の温度でかつ易分解性樹脂が揮散または分解する温度以上で行われる。熱処理は、前記塗布後の被膜を加熱した温度以上で行うことが望ましい。また、この熱処理は、易分解性樹脂の種類や被膜の膜厚などによっても異なるが、10～30分をかけて行うことが好ましい。この場合、熱処理温度が500℃を越えると、半導体基板を構成するアルミニウム配線や銅配線などが酸化されたり、熔融したりして、該配線層に損傷を与えることがあるので、当該温度は500℃以下に保つことが望ましい。

熱処理によって、易分解性樹脂を酸化分解させる場合は、通常、酸素含有ガス雰囲気下で熱処理を行うことが望ましい。また、易分解性樹脂が揮発性の樹脂である場合、熱処理は、易分解性樹脂が揮散する温度以上であれば、酸素含有ガス雰囲気下であっても、窒素などの不活性ガス雰囲気下であってもよい。

さらに、紫外線、赤外線、電子線、X線または酸素プラズマなどを照射して易分解性樹脂を分解する場合には、この樹脂を分解するのに必要な線量を所定時間、照射することが必要である。例えば、紫外線を照射する場合には、易分解性樹脂の種類や被膜の膜厚など

によっても異なるが、10000 mJ の線量で、照射することが望ましい。

上記のような処理を施すことにより、10 nm (100 Å) 以上の径の空孔を有しない低密度の低誘電率シリカ系被膜が形成される。このようなシリカ系被膜は、エッチング加工時にエッチングガス成分の空孔へのシミ込みや、プラズマ照射による膜質劣化がおきにくく、さらにはその膜強度が高いという特性を有している。

なお、こうして得られた低密度膜をSEM法 (Scanning electron microscope) およびBJH法 (Barrett-Joyner-Halenda) により測定しても、10 nm以上の径を有する空孔を観測することができなかった。極めて微細な空隙あるいは細孔からなる空孔が当該膜中に形成されていることを予測した。そこで、当該被膜中に含まれる空孔の平均空孔径をBJH法により測定したところ、その平均空孔径は10 nm以下であり、高い被膜強度を有する被膜の平均空孔径は5 nm以下であった。

本発明に係る低誘電率シリカ系被膜付基材の用途としては、具体的には半導体装置、液晶表示装置、位相シフタ付フォトマスクなどが挙げられ、特に半導体装置においては、シリコン基板上、多層配線構造の配線層間、素子表面あるいはPN接合部分などに上記の低誘電率被膜を形成した基材として使用される。

#### 発明の効果

本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液によれば、比誘電率が3以下と小さく、しかも耐プラズマ性やエッチング加工性などのプロ

セス適合性にも優れた低密度絶縁膜を有する各種の低誘電率シリカ系被膜付基材を提供することができる。

### 実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### [実施例 1]

##### 被膜形成用塗布液の調製

トリエトキシシラン（信越化学工業製）66.67gとエタノール183.33gの混合溶液を20℃に保持し、これに0.05重量％濃度の硝酸含有水溶液21.82gを一度に加えて、500rpmの速度で攪拌しながら、20℃の温度で約1時間、トリエトキシシランの加水分解を行った。その後、10倍量のメチルイソブチルケトン（M I B K）を添加し、ロータリーエバポレーターを用いて再度、メチルイソブチルケトンに溶媒置換して、加水分解反応により生成したアルコールや溶解した水分（硝酸を含む）を完全に除去してシリカ濃度が20重量％であるトリエトキシシラン加水分解物を得た。

上記のようにして得られたトリエトキシシラン加水分解物のM I B K溶液125gに、アクリル樹脂25gをM I B K溶液100gに溶解させたものを混合して250gの被膜形成用塗布液①を得た。このアクリル樹脂の数平均分子量は、22190であった。また、以下の実施例においても、このアクリル樹脂を用いた。

#### [実施例 2]

トリエトキシシラン66.67gとM I B K 183.33gの混合溶液に、ア

クリル樹脂12.5gをM I B K 112.5gに溶解したものを混合した。次いで0.05重量%濃度の硝酸含有水溶液500gを前記混合液中に一度に加えて、500rpmの速度で攪拌しながら、20℃の温度で約1時間、加水分解を行った。その後M I B K層を分離し、ロータリーエバポレーターを用いて再度、メチルイソブチルケトンに溶媒置換して、加水分解反応により生成したアルコールや溶解した水分（硝酸を含む）を完全に除去してシリカ濃度が20重量%である被膜形成用塗布液②を調製した。

#### [実施例 3]

トリエトキシシラン66.67gとM I B K 183.33gの混合溶液に、アクリル樹脂25gをM I B K 225gに溶解したものを混合した。次いで0.05重量%濃度の硝酸含有水溶液500gを前記混合液中に一度に加えて、500rpmの速度で攪拌しながら、20℃の温度で約1時間、加水分解を行った。その後M I B K層を分離し、ロータリーエバポレーターを用いて再度、メチルイソブチルケトンに溶媒置換して、加水分解反応により生成したアルコールや溶解した水分（硝酸を含む）を完全に除去してシリカ濃度が20重量%である被膜形成用塗布液③を調製した。

#### [実施例 4]

メチルトリメトキシシラン56.82gとM I B K 183.33gの混合溶液に、アクリル樹脂12.5gをM I B K 112.5gに溶解したものを混合した。次いで0.05重量%濃度の硝酸含有水溶液500gを前記混合液中に一度に加えて、500rpmの速度で攪拌しながら、20℃の温度で約1時間、加水分解を行った。その後M I B K層を分離し、ロータリーエ

バポレーターを用いて再度、メチルイソブチルケトンに溶媒置換して、加水分解反応により生成したアルコールや溶解した水分（硝酸を含む）を完全に除去してシリカ濃度が20重量％である被膜形成用塗布液④を調製した。

[実施例 5]

メチルトリメトキシシラン56.82gとM I B K 183.33gの混合溶液に、アクリル樹脂25gをM I B K 225gに溶解したものを混合した。次いで0.05重量％濃度の硝酸含有水溶液500gを前記混合液中に一度に加えて、500rpmの速度で攪拌しながら、20℃の温度で約1時間、加水分解を行った。その後M I B K層を分離し、ロータリーエバポレーターを用いて再度、メチルイソブチルケトンに溶媒置換して、加水分解反応により生成したアルコールや溶解した水分（硝酸を含む）を完全に除去してシリカ濃度が20重量％である被膜形成用塗布液⑤を調製した。

[実施例 6]

特公昭47-31838号公報記載の例1の方法で調製した水素化シルセスキオキサン20gをM I B K 80gに溶解したものに、アクリル樹脂200gをM I B K 800gに溶解したものを混合し、被膜形成用塗布液⑥を調製した。

[比較例 1 および 2]

また、特開平9-315812号公報記載の実施例1の方法で被膜形成用塗布液⑦（シリカ微粒子とトリエトキシシランの加水分解物を反応させたもので、易分解性樹脂を含まない）および特開平8-330300号記載の実施例1の方法で被膜形成用塗布液⑧（日

立化成（株）製の有機SOG用材料に3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアジドジフェニルからなるガス発生物質を加えたもの）を調製した。

[実施例7～12、比較例3および4]

#### シリカ系被膜付基材

上記のようにして調製した被膜形成用塗布液①～⑧を、それぞれ6インチのシリコンウェハー（基材）にスピコート法で塗布し、窒素ガス雰囲気下、150℃の温度で3分間加熱した。その後、酸素含有ガス（窒素ガスに5容量%の酸素を加えたもの）雰囲気下、400℃の温度で30分間、熱処理して被膜を形成した。

得られた被膜の膜厚は、いずれも5000Åであった。これらのシリカ系被膜の比誘電率（水銀プローブ法、周波数1MHz）、酸素プラズマ照射前後の被膜の水分吸着量変化（TDS法：Thermal Desorption Mass-Spectroscopy）、被膜強度（セバスチャン強度試験機）、およびシリカ系被膜中に含まれる空孔の平均空孔径（BJH法：Barrett-Joyner-Halenda Method）を測定した。

結果を表1に示す。

表1

	塗布液	比誘電率	水分吸着量	セバスチャン強度 (MPa)	平均空孔径 (nm)
実施例7	①	2.2	少	70以上	2.5
実施例8	②	1.9	少	70以上	3.3
実施例9	③	2.2	少	70以上	4.8
実施例10	④	1.9	少	35	5.9
実施例11	⑤	2.2	少	40	9.0
実施例12	⑥	1.9	少	45	5.3
比較例3	⑦	2.1	多	18	18
比較例4	⑧	2.5	多	21	15



表 1 から明らかなように、本発明による塗布液①～⑥を用いた場合には、比誘電率が 3 以下の被膜が得られ、さらに酸素プラズマ照射後の被膜の水分吸着量もかなり低いレベルにあった。また、塗布液④および⑤を用いた場合、比較的大きな径からなる空孔を有し、かつ  $\text{Si}-\text{CH}_3$  基を有しているためセバスチャン強度は低い傾向を示した。

さらに、塗布液⑥を用いた場合、キュア処理工程等でリフローしやすく、2.0 前後の比誘電率の被膜を得るためには、易分解性樹脂の混合量を多くする必要があったため、低いセバスチャン強度を示した。

これに対して、塗布液⑦および⑧を用いた場合には、比誘電率 3 以下の被膜が得られるものの、酸素プラズマ照射後の被膜の水分吸着量はかなり高いレベルにあった。また、セバスチャン強度は、低いレベルであった。

さらに、SEM 法および B J H 法により、実施例の塗布液①～③および⑥を用いて得られた被膜の空孔を評価したところ、10 nm 以上の径からなる空孔は存在していないことがわかった。しかし、本発明による塗布液④および⑤を用いて得られた被膜では、10 nm 以上の径からなる空孔が一部、認められた。また、被膜中に含まれる空孔の平均空孔径を B J H 法により測定したところ、70 Mpa 以上の被膜強度を有する被膜は、当該平均空孔径が 5 nm 以下であることを示した。

以上から、本発明による低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を用いれば、耐酸素プラズマ性やその他のプロセス適合性に優れた低密

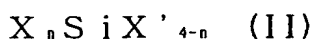
度膜を有する低誘電率被膜付基材を提供できることが判明した。

請求の範囲

1. (i) 下記一般式 (I) で示されるアルコキシシランおよび／または下記一般式 (II) で示されるハロゲン化シランの 1 種または 2 種以上の加水分解物と、

(ii) 易分解性樹脂とからなる

ポリマー組成物を含有することを特徴とする低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。



(式中、X は水素原子、フッ素原子、または炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、R は水素原子、または炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、X' はハロゲン原子を表す。また、n は 0 ～ 3 の整数である。)

2. 前記ポリマー組成物が、前記加水分解物と前記易分解性樹脂とが分子鎖レベルで絡み合った相互貫入型ポリマー組成物であることを特徴とする請求項 1 に記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

3. 前記易分解性樹脂が、500℃以下の温度で熱処理、あるいは紫外線、赤外線、電子線、X線または酸素プラズマを照射することにより分解または揮散する樹脂であることを特徴とする請求項 1 ま

たは 2 に記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

4. 前記易分解性樹脂が、ポリスチレン換算分子量として 500 ～ 50000 の数平均分子量を有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

5. 前記ポリマー組成物が、

- (a) 前記一般式 (I) で示されるアルコキシシランおよび／または前記一般式 (II) で示されるハロゲン化シランの 1 種または 2 種以上と、
- (b) 水と相溶しない有機溶媒に溶解された易分解性樹脂溶液と

の混合液に、水と酸触媒または酸触媒含有水溶液を添加して、アルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの接触加水分解反応を起こさせて得られたものであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

6. 前記ポリマー組成物を構成する加水分解物 (A) と易分解性樹脂 (B) との重量比 (A/B) が、1/0.1 ～ 1/20 (加水分解物は SiO<sub>2</sub> に換算) であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

7. 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、得られた被膜を加熱処理した後、

500℃以下の温度で熱処理、あるいは紫外線、赤外線、電子線、X線または酸素プラズマを照射することにより、該被膜中に含まれ

る前記ポリマー組成物または前記相互貫入型ポリマー組成物を構成する易分解性樹脂を分解または揮散させて形成したシリカ系低密度膜を有することを特徴とする低誘電率被膜付基材。

8. 前記シリカ系低密度膜中に含まれる空孔の平均空孔径が5 nm以下であることを特徴とする請求項7に記載の低誘電率被膜付基材。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04051

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C09D183/04, C09D5/25, H01L21/312, H05K3/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C09D183/00, C09D5/25, H01L21/312

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP, 10-279885, A (K.K. Nichiban Kenkyusho), 20 October, 1988 (20. 10. 88), Refer to Table 1 ; particularly Example 6 (Family: none)	1-8
Y	JP, 9-315812, A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 9 December, 1997 (09. 12. 97) & WO, 97/35939, A1 & EP, 890623, A1	1-8
Y	JP, 3-263476, A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 22 November, 1991 (22. 11. 91) (Family: none)	1-8
Y	JP, 7-66188, A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 10 March, 1995 (10. 03. 95) (Family: none)	1-8
Y	JP, 8-283661, A (Nippon Soda Co., Ltd.), 29 October, 1996 (29. 10. 96) (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 October, 1999 (20. 10. 99)Date of mailing of the international search report  
2 November, 1999 (02. 11. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04051

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 61-103967, A (Merck Patent GmbH.), 22 May, 1986 (22. 05. 86) & DE, 3537626, A1	1-8
Y	JP, 5-315319, A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 26 November, 1993 (26. 11. 93) (Family: none)	1-8
Y	JP, 5-263045, A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 12 October, 1993 (12. 10. 93) (Family: none)	1-8
Y	JP, 63-137972, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 9 June, 1988 (09. 06. 88) (Family: none)	1-8
Y	JP, 7-330468, A (K.K. Nichiban Kenkyusho), 19 December, 1995 (19. 12. 95), Refer to Claims ; Par. Nos. [0015] to [0017] ; Table 1 ; particularly Composition H (Family: none)	1-8
Y	JP, 61-283671, A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 13 December, 1986 (13. 12. 86), Claims ; page 2, upper right column, line 15 to lower left column, line 2 (Family: none)	1-8
Y	JP, 58-37062, A (The Fujikura Cable Works, Ltd.), 4 March, 1983 (04. 03. 83) (Family: none)	1-8
Y	JP, 57-105463, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 June, 1982 (30. 06. 82) (Family: none)	1-8
Y	JP, 53-48946, A (Nippon Steel Corp.), 2 May, 1978 (02. 05. 78), Claims ; page 3, upper left column, line 17 to upper right column, line 9 (Family: none)	1-8
Y	JP, 47-50440, B1 (Corning Glass Works), 18 December, 1972 (18. 12. 72), Claims ; page 2, column 4, lines 6 to 25 & GB, 1213837, A & US, 3575916, A & CA, 889363, A1 & US, 3666551, A & FR, 1605037, A1	1-8
A	WO, 96/00758, A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 11 January, 1996 (11. 01. 96) & AU, 9534600, B & EP, 768352, A1	1-8
A	JP, 10-140047, A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 26 May, 1998 (26. 05. 98) (Family: none)	1-8
A	JP, 9-283514, A (Sony Corp.), 31 October, 1997 (31. 10. 97) (Family: none)	1-8
A	JP, 7-252420, A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 3 October, 1995 (03. 10. 95) (Family: none)	1-8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04051

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-179202, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 July, 1993 (20. 07. 93) (Family: none)	1-8
A	JP, 4-323264, A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 12 November, 1992 (12. 11. 92) (Family: none)	1-8
A	JP, 3-243676, A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 30 October, 1991 (30. 10. 91), Particularly Example 6 (Family: none)	1-8
A	JP, 3-41175, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 21 February, 1991 (21. 02. 91) & US, 5219921, A	1-8
A	JP, 1-144504, A (The Fujikura Cable Works, Ltd.), 6 June, 1989 (06. 06. 89) (Family: none)	1-8
A	JP, 57-63708, A (Toray Silicone Co., Ltd.), 17 April, 1982 (17. 04. 82) & EP, 49980, A1 & US, 4431701, A & CA, 1169935, A1 & DE, 3170735, C1	1-8
A	JP, 49-14960, B1 (Fuji Polymer Industries Co., Ltd.), 11 April, 1974 (11. 04. 74) (Family: none)	1-8
A	JP, 48-74779, A (Hitachi, Ltd.), 8 October, 1973 (08. 10. 73) (Family: none)	1-8
A	JP, 47-50440, B1 (Corning Glass Works), 18 December, 1972 (18. 12. 72) (Family: none)	1-8



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/04051

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>6</sup> C 09 D 183/04, C 09 D 5/25, H 01 L 21/312, H 05 K 3/46

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>6</sup> C 09 D 183/00, C 09 D 5/25, H 01 L 21/312

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP, 10-279885, A (株式会社日板研究所) 20.10月. 1988(20.10.88) 【表1】、特に実施例6参照 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.10.99

国際調査報告の発送日

02.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大久保元浩

4 V

8828

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-315812, A (触媒化成工業株式会社) 9. 12月. 1997 (09. 12. 97) & WO, 97/35939, A1 & EP, 890623, A1	1-8
Y	JP, 3-263476, A (触媒化成工業株式会社) 22. 11月. 1991 (22. 11. 91) (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, 7-66188, A (触媒化成工業株式会社) 10. 3月. 1995 (10. 03. 95) (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, 8-283661, A (日本曹達株式会社) 29. 10月. 1996 (29. 10. 96) (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, 61-103967, A (メルク・パテント・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング) 22. 5月. 1986 (22. 05. 86) & DE, 3537626, A1	1-8
Y	JP, 5-315319, A (触媒化成工業株式会社) 26. 11月. 1993 (26. 11. 93) (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, 5-263045, A (触媒化成工業株式会社) 12. 10月. 1993 (12. 10. 93) (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, 63-137972, A (日本合成ゴム株式会社) 9. 6月. 1988 (09. 06. 88) (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, 7-330468, A (株式会社日板研究所) 19. 12月. 1995 (19. 12. 95) 特許請求の範囲, 【0015】 - 【0017】, 【表 1】、特に 組成物 H 参照 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, 61-283671, A (住友ベークライト株式会社) 13. 12月. 1986 (13. 12. 86) 特許請求の範囲、p. 2 右上第 15 行-左下第 2 行 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, 58-37062, A (藤倉電線株式会社) 4. 3月. 1983 (04. 03. 83) (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, 57-105463, A (住友化学工業株式会社) 30. 6月. 1982 (30. 06. 82) (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, 53-48946, A (新日本製鉄株式会社) 2. 5月. 1978 (02. 05. 78) 特許請求の範囲、p. 3 左上第 17 行-右上欄第 9 行 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, 47-50440, B1 (コーニング・ガラス・ワークス) 18. 12月. 1972 (18. 12. 72) 特許請求の範囲、p. 2 第 4 欄第 6-25 行 & GB, 1213837, A & US, 3575916, A & CA, 889363, A1 & US, 3666551, A & FR, 1605037, A1	1-8
A	WO, 96/00758, A1 (日立化成工業株式会社) 11. 1月. 1996 (11. 01. 96) & AU, 9534600, B & EP, 768352, A1	1-8
A	JP, 10-140047, A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 26. 5月. 1998 (26. 05. 98) (ファミリーなし)	1-8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 9-283514, A (ソニー株式会社) 31. 10月. 1997 (31. 10. 97) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 7-252420, A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 3. 10月. 1995 (03. 10. 95) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 5-179202, A (住友化学工業株式会社) 20. 7月. 1993 (20. 07. 93) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 4-323264, A (古川電気工業株式会社) 12. 11月. 1992 (12. 11. 92) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 3-243676, A (住友電気工業株式会社) 30. 10月. 1991 (30. 10. 91) 特に実施例 6 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 3-41175, A (信越化学工業株式会社) 21. 2月. 1991 (21. 02. 91) & US, 5219921, A	1-8
A	JP, 1-144504, A (藤倉電線株式会社) 6. 6月. 1989 (06. 06. 89) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 57-63708, A (トーレ・シリコン株式会社) 17. 4月. 1982 (17. 04. 82) & EP, 49980, A1 & US, 4431701, A & CA, 1169935, A1 & DE, 3170735, C1	1-8
A	JP, 49-14960, B1 (富士高分子工業株式会社) 11. 4月. 1974 (11. 04. 74) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 48-74779, A (株式会社日立製作所) 8. 10月. 1973 (08. 10. 73) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 47-50440, B1 (コーニング・ガラス・ワークス) 18. 12月. 1972 (18. 12. 72) (ファミリーなし)	1-8